



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO E QUÍMICOS DO  
EFLUENTE DE UMA GRANDE INDÚSTRIA FRIGORÍFICA DE AVES**

**SILVANE MORÉS**

Orientador

Prof. Dr. Dilson Roque Zanette

Florianópolis, agosto de 2006.

**SILVANE MORÉS**

**Avaliação de parâmetros físicos e químicos do efluente de uma  
grande indústria frigorífica de aves**

Trabalho de **Conclusão de Curso** de Química  
Bacharelado, executado durante o semestre de  
2006.1. Disciplina QMC 5510 – Estágio  
Supervisionado, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof<sup>o</sup>. Dr. Iolanda da  
Cruz Vieira

Orientador do Estágio: Prof.<sup>o</sup> Dr. Dilson Roque  
Zanette.

Florianópolis / SC

Semestre 2006.1.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Euclides e Amélia, pelo amor, apoio e confiança.

Ao professor Dilson Roque Zanette, pela orientação e amizade.

A Ivanise Maria Rizzatti, pela dedicação imprescindível a este trabalho.

Aos colegas do laboratório 310, GEPEEA.

Aos meus amigos, todos.

Ao Renato Eising, por toda amizade e amor.

Aos meus irmãos Sílvia e Otávio.

**Às vezes a gente pensa que está dizendo bobagens e está fazendo poesia.**

*Mário Quintana*

**Faça as coisas o mais simples que puder, porém não as mais simples.**

*Albert Einstein*

## ÍNDICE GERAL

<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>VII</b>
<b>Abreviaturas.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>X</b>
<b>1. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>01</b>
1.1 Efluentes frigoríficos.....	01
1.2 Tratamento primário (tratamento físico-químico).....	02
1.2.1 Coagulação e floculação.....	02
1.2.2 Flotação.....	04
1.2.3 Coagulantes.....	04
1.2.4 Floculantes.....	05
1.3 Tratamento Secundário.....	06
1.3.1 Lagoas de Estabilização.....	07
1.3.2 Lodo Ativado.....	08
1.4 A Legislação Ambiental Brasileira e as Características dos Efluentes.....	09
1.4.1 Considerações em relação aos compostos de nitrogênio.....	10
1.4.2 Considerações em relação à demanda química de oxigênio (DQO).....	11
1.4.3 Considerações em relação aos sulfetos.....	11
1.4.4 Considerações em relação ao oxigênio dissolvido (OD).....	11
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>12</b>
<b>3. Parte Experimental.....</b>	<b>12</b>
3.1 Oxigênio dissolvido (OD).....	13
3.2 Sólidos Totais (ST).....	13
3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	13
3.4 Ferro (II).....	13
3.5 Medidas de pH.....	14
3.6 Temperatura (°C).....	14
3.7 Amônia (NH <sub>3</sub> ).....	14
3.8 Sulfeto (S <sup>-2</sup> ).....	15
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>16</b>

<b>5. Conclusões.....</b>	<b>23</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>24</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 01:</b> Imagem obtida com microscópio óptico (20x) de um efluente frigorífico.....	03
<b>Figura 02:</b> Imagem de efluente frigorífico (20x) usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante.....	03
<b>Figura 03:</b> Imagem obtida com microscópio óptico (20x) de um efluente frigorífico usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante e PAM aniônica como coadjuvante de coagulação.....	03
<b>Figura 04:</b> Aprisionamento de bolhas em flocos ou nucleação e arraste de sólidos por bolhas.....	04
<b>Figura 05:</b> Esquema das unidades da etapa biológica do sistema de lodos ativados.....	08
<b>Figura 06:</b> Pontos estratégicos de coleta das amostras.....	12
<b>Figura 07:</b> Curva de calibração para Ferro (II).....	18
<b>Figura 08:</b> Curva de calibração método do padrão externo para sulfeto. ....	20
<b>Figura 09:</b> Curva de calibração método do padrão externo para amônia.....	21
<b>Figura 10:</b> Concentração de amônia para a amostra P1.....	22

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 01:</b> Características físico-químicas de um efluente frigorífico.....	01
<b>Tabela 02:</b> Alguns coagulantes comuns e intervalos de pH ótimo.....	05
<b>Tabela 03:</b> Padrões de qualidade a serem mantidos no corpo receptor.....	09
<b>Tabela 04:</b> Padrões de lançamento de efluentes.....	10
<b>Tabela 05:</b> Pontos de amostragem.....	16
<b>Tabela 06:</b> Valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) para as amostras.....	16
<b>Tabela 07:</b> Valores de sólidos totais (ST) e demanda química de oxigênio (DQO) para as amostras.....	17
<b>Tabela 08:</b> Valores comparativos de DQO e ST.....	17
<b>Tabela 09:</b> Valores de concentração encontrados para Ferro (II).....	18
<b>Tabela 10:</b> Potenciais medidos para diferentes concentrações de $[S^{-2}]$ .....	19
<b>Tabela 11:</b> Potenciais medidos para diferentes concentrações de $[NH_3]$ .....	21

## ABREVIATURAS

Abs – Absorbância  
CF – Coliformes fecais  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CT – Coliformes totais  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
E – Potencial em mV  
ETE - Estação de Tratamento de Efluentes  
mV – Milivolts  
N – Nitrogênio  
N-amoniacal - Nitrogênio amoniacal  
NO<sub>x</sub> – Óxidos de Nitrogênio  
°C – Graus Celsius  
OD – Oxigênio dissolvido  
P1 - Efluente bruto  
P2 - Saída do tratamento primário  
P3 - Saída da primeira lagoa  
P4 - Saída da segunda lagoa  
P5 - Saída do decantador  
PAM – Poliacrilamida  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
ST – Sólidos Totais  
STD – Sólidos totais dissolvidos  
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina  
UV – Ultra violeta  
vv – volume por volume  
m - 10<sup>-3</sup>  
μS.cm<sup>-1</sup> – Micro Siemens por centímetro  
[ ] - Concentração em mol.L<sup>-1</sup>  
mg.L<sup>-1</sup> – Miligramas por litro



mol.L<sup>-1</sup> – Mol por litro

## RESUMO

As indústrias frigoríficas de aves geram uma grande quantidade de efluentes líquidos com elevada concentração de poluentes, necessitando de tratamentos de alta eficiência para a minimização dos impactos ao meio ambiente.

As etapas de tratamento de efluente gerado pelas indústrias frigoríficas consiste em separar a parte líquida da parte sólida e tratar cada uma delas separadamente, reduzindo ao máximo a carga poluidora, de forma que elas possam ser dispostas adequadamente, sem prejuízo ao meio ambiente.

As estações de tratamento de efluente reproduzem, num menor espaço e tempo, a capacidade que os cursos d'água têm naturalmente de decompor a matéria orgânica. São as bactérias aeróbias ou anaeróbias que degradam a matéria orgânica presente nos efluentes, quando encontram condições favoráveis.

Existem alguns parâmetros químicos, físicos e biológicos, como demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, concentração de metais e de sais, entre outros, que devem ser monitorados e controlados para garantir que o corpo d'água onde o efluente é despejado não sofra contaminações e assegurar que o meio ambiente não seja danificado.

Neste trabalho, foram analisados pontos do sistema de tratamento secundário de efluentes de uma indústria frigorífica de aves e avaliados alguns destes parâmetros. Por fim, concluiu-se que a indústria não cumpre com a totalidade das exigências do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Efluentes frigoríficos

A indústria de processamento de carnes gera uma quantidade elevada de efluentes, o que requer um tratamento apropriado, pois é necessário um descarte adequado ao ambiente.

As características desse efluente têm sido estudadas para que se encontre formas de tratamento cada vez mais eficazes. Cargas com sólidos e substâncias orgânicas dissolvidas são caracterizadas por gorduras e proteínas, além de seus produtos de degradação, tais como, ácidos orgânicos voláteis, aminas e outros compostos orgânicos nitrogenados. Carboidratos também estão presentes no efluente na forma de colóides e compostos dissolvidos.<sup>1</sup> O efluente mostra uma tendência à contaminação microbiológica, sendo um bom meio de cultura para diversos tipos de microrganismos. Com relação ao tratamento aeróbio/anaeróbio, uma atenção particular deve ser tomada quanto à presença de desinfetantes e agentes de limpeza presentes no efluente, pois estes agentes são inibidores do crescimento de microrganismos.<sup>2</sup> Na Tabela 01 são apresentadas as características típicas dos efluentes gerados por frigoríficos.

**Tabela 01:** Características físico-químicas típicas de um efluente frigorífico.<sup>3</sup>

Parâmetro	Média	Valores
pH	7,03	6,24 – 7,85
Condutividade ( $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ )	3.459	2.650 – 4.390
Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3 .\text{L}^{-1}$ )	416	366 – 512
DQO ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	5.398	3.979 – 7.125
DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	2.763	2.035 – 4.200
Sólidos Suspensos ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	1.271	284 – 2.660
Nitrogênio amoniacal ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	22,1	5,5 – 61,8
Nitrogênio total de Kjeldahl ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	71,7	54,7 – 99,8
Fósforo total ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	71,5	53,9 – 91,7

## **1.2 Tratamento primário (tratamento físico-químico)**

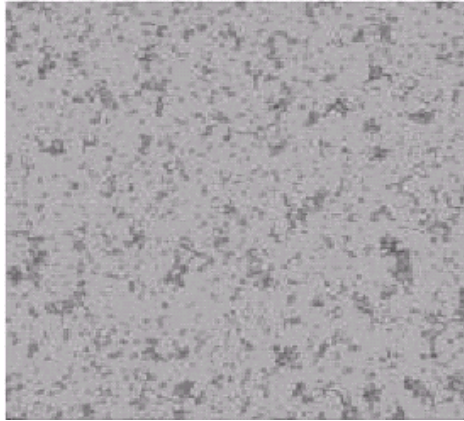
Os efluentes frigoríficos contêm partículas com uma grande variedade de formas, tamanhos, densidades, etc, o que influencia o seu comportamento na água e, portanto, a capacidade de serem removidas.<sup>1</sup> A remoção destas partículas do efluente é de grande interesse, desde que muitos dos contaminantes químicos e microbiológicos presentes sejam adsorvidos ou incorporados às partículas.<sup>4</sup>

### **1.2.1 Coagulação e floculação**

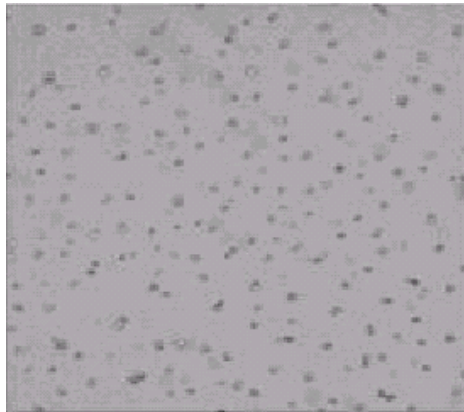
No tratamento físico-químico de efluentes, os processos de coagulação/floculação são principalmente usados para remover o material coloidal que causa cor e turbidez à água. Os coagulantes mais utilizados no tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio, sais férricos, soda (NaOH) e polímeros sintéticos, cujas dosagens variam amplamente no intuito de se atingir uma maior eficiência de remoção de matéria química usando dosagens mínimas em valores de pH ótimos.<sup>1</sup>

A coagulação não ocorre completamente no efluente, conseqüentemente, a remoção de matéria orgânica varia largamente entre 10% e 90%<sup>1</sup>, dependendo das características do material orgânico. Simultaneamente ocorre a floculação, que tem como resultado a aglomeração dos sólidos suspensos e das partículas coloidais formados na coagulação, criando partículas de maiores dimensões através da adição de polímeros de cadeia longa, visando a eliminação de sólidos suspensos (SS) e de matéria orgânica por flotação, sedimentação ou adsorção. Porém, a maioria dos produtos químicos utilizados para formação dos flocos resulta em outros produtos que promovem maior formação de sólidos totais dissolvidos (STD) no efluente.<sup>1</sup>

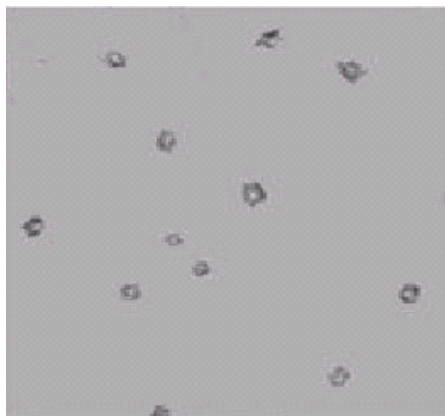
As figuras a seguir mostram, através da microscopia óptica, imagens do processo de coagulação/floculação em efluentes frigoríficos, antes (Figura 01) e depois (Figura 02) da coagulação, utilizando sulfato férrico como coagulante e, ainda depois da floculação (Figura 03) com poliacrilamida (PAM)



**Figura 01:** Imagem obtida com microscópio óptico (20x) de um efluente frigorífico.<sup>4</sup>



**Figura 02:** Imagem de efluente frigorífico (20x) usando  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante.<sup>4</sup>



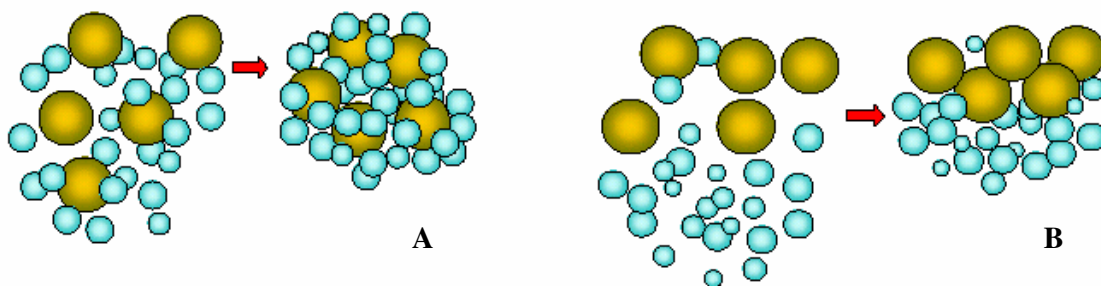
**Figura 03:** Imagem obtida com microscópio óptico (20x) de um efluente frigorífico usando  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante e PAM aniônica como coadjuvante de coagulação.<sup>4</sup>

### 1.2.2 Flotação

A flotação é um processo de separação de partículas, agregados ou gotículas (óleos/orgânicos emulsificados em água) via adesão a bolhas de ar. As unidades, formadas por bolhas e partículas (ou gotículas), apresentam uma densidade aparente menor do que no meio aquoso e flutuam ou "flotam" até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido/ar, onde são removidos.<sup>1</sup> Este processo apresenta algumas vantagens, como por exemplo a alta eficiência de equipamentos disponíveis atualmente no mercado e a baixa geração de lodo, porém também há desvantagens como o alto gasto energético com a aeração e a remoção do lodo com pás.

A aderência da bolha de ar no sólido é facilitada quando há incorporação de micro-bolhas ao sistema, pois estas aderem com maior facilidade na superfície de matérias orgânicas, em função de tensões superficiais. Desta forma, a eficiência da flotação é elevada quando o diâmetro das bolhas é menor, devido ao acréscimo efetivo da força de empuxo que age sobre o sólido.<sup>1</sup>

A Figura 04 mostra duas formas diferentes de incorporação de micro-bolhas à matéria orgânica.



**Figura 04:** Aprisionamento de bolhas em flocos ou nucleação (A) e arraste de sólidos por bolhas (B).<sup>5</sup>

### 1.2.3 Coagulantes

Os sais de ferro, como o cloreto férrico e o sulfato férrico, são muito utilizados como coagulantes no tratamento de efluentes frigoríficos. Suas reações são as de neutralização de

cargas, e formação de hidróxidos insolúveis de ferro, que são as substâncias com ação coagulante, podendo agir sobre faixas de pH entre 5,0 e 11,0.<sup>1</sup> Os sais de alumínio também são usados em larga escala no tratamento primário, porém apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes por decantação.

A Tabela 02 mostra alguns dos coagulantes inorgânicos mais utilizados em tratamento de água e efluentes.

**Tabela 02:** Alguns coagulantes comuns e intervalos de pH ótimo.<sup>1</sup>

Coagulante	Faixa de pH
Sulfato de Alumínio (Alúmen)	5,0 a 8,0
Sulfato Ferroso Clorado	> 4,0
Sulfato Ferroso	8,5 a 11,0
Sulfato Férrico	5,0 a 11,0
Cloreto Férrico	5,0 a 11,0

Os sais metálicos, de maneira geral, quando utilizados na coagulação consomem alcalinidade e podem diminuir o pH da água residual. Os seguintes fatores devem ser avaliados na seleção do coagulante mais apropriado:<sup>6</sup>

- efetividade na remoção de sólidos;
- custo, segurança e qualidade dos suprimentos;
- efeitos ambientais;
- compatibilidade com processos posteriores.

#### 1.2.4 Floculantes

A agregação de partículas finas, alcançada pela neutralização da carga elétrica de partículas que interagem por coagulação/floculação, pode ser otimizada pela formação de pontes entre as partículas através do uso de floculantes, com a vantagem de produzir flocos maiores e mais fortes quando comparados àqueles obtidos por coagulação. A escolha de um polímero de elevada massa molar implicará na ocupação de um grande volume na solução, tornando-o apto a interagir com mais de uma molécula, aumentando-se assim, o tamanho dos

flocos.

Há uma grande variedade de compostos orgânicos sintéticos e naturais caracterizados por grandes cadeias moleculares, que possuem propriedade de apresentar sítios ionizáveis ao longo da cadeia e de atuar como floculantes. Os polímeros podem ser classificados como:

- Catiônicos: possuem sítios ionizáveis positivos;
- Aniônicos: possuem sítios ionizáveis negativos;
- Não iônicos: não possuem sítios ionizáveis;
- Anfóliticos: possuem sítios ionizáveis positivos e negativos.

Os polímeros catiônicos tendem a atuar na neutralização das cargas negativas dos colóides das águas residuárias e, geralmente, possuem massa molar da ordem de  $10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ . Os polímeros não iônicos e aniônicos atuam na formação de pontes partícula-polímero-partícula e requerem massa molar maior que  $10^6$  para serem efetivos.<sup>6</sup>

### **1.3 Tratamento Secundário**

O tratamento secundário tem como objetivo remover a matéria orgânica e os sólidos em suspensão do efluente, através de processos biológicos, utilizando reações bioquímicas provocadas por microorganismos – bactérias aeróbias, facultativas, protozoários e fungos.

No processo aeróbio os microorganismos presentes nos esgotos se alimentam da matéria orgânica ali também presente, convertendo-a em gás carbônico, água e material celular. Esta decomposição biológica do material orgânico requer a presença de oxigênio e outras condições ambientais adequadas como temperatura, pH e tempo de contato.<sup>7</sup>

Existem diferentes sistemas de tratamento secundário, os tipos mais comuns podem ser listados:

- Lagoas de estabilização ou lagoas de oxidação;
- Lodos ativados;
- Tratamento aeróbio com biofilme.



### **1.3.1 Lagoas de Estabilização**

As lagoas de estabilização são grandes tanques escavados no solo, nos quais os efluentes fluem continuamente e são tratados por processos naturais. Bactérias e algas são os seres vivos que habitam as lagoas, coexistindo em um processo de simbiose e, desta forma, tratando os esgotos através da decomposição da matéria orgânica pelas bactérias.

Conforme o processo biológico que nelas ocorre, as lagoas são classificadas como se segue.

#### **a) Lagoas Anaeróbias**

Nelas ocorrem simultaneamente os processos de sedimentação e digestão anaeróbia, não havendo oxigênio dissolvido. No fundo permanece um depósito de lodo e na superfície formam-se bolhas de gás resultantes da fermentação do mesmo. Estas lagoas admitem cargas elevadas, reduzindo-as em cerca de 50%<sup>9</sup>, sendo comumente utilizadas como lagoa primária de uma série de lagoas.

#### **b) Lagoas Aeróbias**

Essas lagoas são projetadas de maneira a existir oxigênio dissolvido em toda massa líquida, ocorrendo apenas o processo aeróbio. Ocupam áreas maiores que outros tipos de lagoas, sendo por isso, pouco utilizadas.<sup>9</sup>

#### **c) Lagoas Facultativas**

Operam em condições intermediárias entre as aeróbias e anaeróbias, coexistindo os processos encontrados em ambas.

#### **d) Lagoas de Maturação**

Sua finalidade principal é a remoção de organismos patogênicos, sólidos em suspensão e nutrientes.<sup>9</sup> São utilizadas após o tratamento secundário, realizados em lagoas ou não, com o propósito de melhorar a qualidade do efluente.

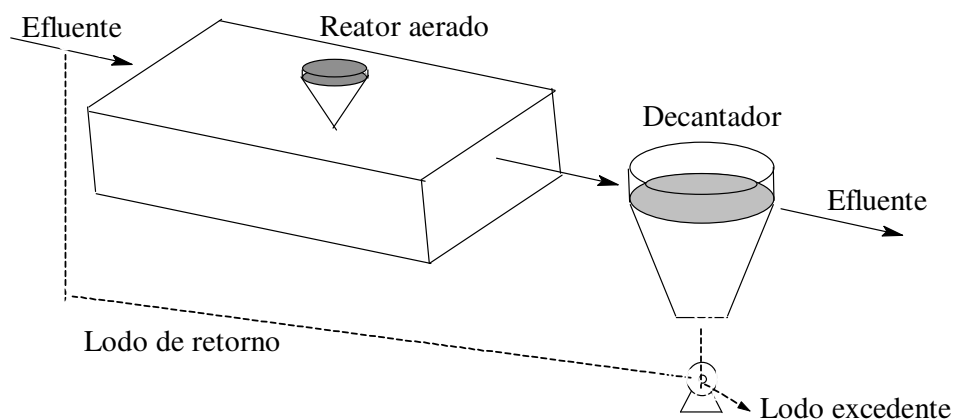
#### **e) Lagoas Aeradas**

O oxigênio a ser utilizado no processo biológico é introduzido mecanicamente através de aeradores, com a finalidade de manter a concentração de oxigênio dissolvido em toda ou parte da massa líquida, garantindo as reações bioquímicas que caracterizam o processo.

### 1.3.2 Lodo Ativado

Os sistemas de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de águas residuárias, em situações em que uma elevada quantidade do efluente é necessária e a disponibilidade de área é limitada. No entanto, o sistema de lodos ativados (Figura 05) inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em operação mais sofisticada. Outras desvantagens são o consumo de energia elétrica para aeração e a maior produção de lodo.<sup>7</sup>

O processo dos lodos ativados é biológico. Nele o efluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados em unidades chamadas tanques de aeração, para logo após se separarem em decantadores. O lodo ativado separado retorna para o processo ou é retirado para tratamento específico ou destino final, enquanto o efluente já tratado passa para o vertedor do decantador no qual ocorreu a separação.



**Figura 05:** Esquema das unidades da etapa biológica do sistema de lodos ativados.

No reator aerado ocorrem as reações bioquímicas da matéria orgânica e, em determinadas ocasiões, de nitrogênio e fósforo. A biomassa se utiliza da matéria orgânica presente no efluente para se desenvolver. No decantador secundário ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado. Parte dos sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário é recirculada para o reator, para se manter uma desejada concentração de biomassa no mesmo, a qual é responsável pela elevada eficiência do sistema.<sup>6, 7</sup>

A biomassa é separada no decantador secundário devido à sua propriedade de flocular e sedimentar. Esta propriedade se deve à produção de uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação de bactérias, protozoários e outros microorganismos, responsáveis pela remoção de matéria orgânica, em flocos macroscópicos. Os flocos possuem dimensões bem superiores às dos microorganismos, individualmente, o que facilita sua sedimentação.

Com relação à aeração do reator aeróbio, há duas formas principais: introduzir ar ou oxigênio no líquido (aeração por ar difuso) ou, então, causar um grande turbilhonamento, expondo o líquido, na forma de gotículas ao ar e ocasionando a entrada do ar atmosférico no meio líquido (aeração superficial ou mecânica).<sup>7</sup>

Os formatos mais comuns para os decantadores secundários são o retangular de fluxo horizontal e o circular de alimentação central. Ambos os tanques necessitam de remoção continua de lodo, por meio de raspadores ou sucção de fundo. O tipo circular permite uma remoção continua do lodo mais fácil, e apresenta maior vantagem do ponto de vista estrutural, devido ao efeito anelar. Por outro lado, o tanque retangular permite uma maior economia de área e a possibilidade de se utilizar paredes comuns entre tanques contíguos.<sup>7</sup>

#### 1.4 A Legislação Ambiental Brasileira e as Características dos Efluentes

As legislações federal e estaduais classificam os seus corpos de água em função de seus usos preponderantes. Para cada classe de água, tem sido estabelecido os padrões de qualidade a serem obedecidos.

No Brasil, a maioria dos corpos d'água receptores se enquadra na classe 2, onde se destacam os parâmetros indicados na Tabela 03, como padrões de qualidade a serem mantidos no corpo receptor segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA.

**Tabela 03:** Padrões de qualidade a serem mantidos no corpo receptor.<sup>8</sup>

Parâmetro	Valor limite no corpo receptor
DBO	$\leq 5 \text{ mg.L}^{-1}$
OD	$\geq 5 \text{ mg.L}^{-1}$
Nitrogênio amoniacal	$\leq 3,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Nitrato	$\leq 10 \text{ mg.L}^{-1}$
Fósforo	$\leq 0,025 \text{ mg.L}^{-1}$
Coliformes fecais	$\leq 1.000 \text{ CF/100 mL}$
Coliformes totais	$\leq 5.000 \text{ CT/100 mL}$

Além de estabelecerem padrões para os corpos de água, as legislações impõem, também, a qualidade mínima a ser atendida por efluente de qualquer fonte poluidora (Tabela 04), para lançamento em corpos d'água.

**Tabela 04:** Padrões de lançamento de efluentes de acordo com o CONAMA.<sup>8</sup>

Parâmetro	Valor limite
pH	entre 5 e 9
Materiais sedimentáveis	$\leq 1 \text{ mL.L}^{-1}$
Óleos e graxas	
• Óleos minerais	$\leq 20 \text{ mg.L}^{-1}$
• Óleos vegetais e gorduras animais	$\leq 50 \text{ mg.L}^{-1}$
Materiais flutuantes	Ausentes
Amônia	$\leq 5 \text{ mg.L}^{-1}$
Ferro solúvel	$\leq 15 \text{ mg.L}^{-1}$
Sulfetos	$\leq 1 \text{ mg.L}^{-1}$

#### 1.4.1 Considerações em relação aos compostos de nitrogênio

Com relação ao nitrogênio, a limitação de amônia a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , para qualquer efluente, tem gerado muita controvérsia, sendo interpretado por alguns órgãos de controle ambiental como um limite para amônia livre, já que na própria resolução do CONAMA, aparece especificamente uma limitação para nitrogênio amoniacal. Para a interpretação do limite de amônia de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , como sendo o limite de nitrogênio amoniacal, tal limitação impediria o uso de lagoas de estabilização, lagoas aeradas, filtros biológicos de alta taxa e também dos sistemas anaeróbios, como processos únicos de tratamento. Somente seriam permitidos sistemas depuradores aeróbios, com nitrificação, ou sistemas com nitrificação-desnitrificação, que apresentam maior custo de implantação e operação. Considerando estes aspectos, o limite para N-amoniacal de efluentes não tem sido normalmente considerado, por vários órgãos estaduais de controle ambiental, como parâmetro para efluente. Porém, para o corpo receptor, os limites das diferentes formas de nitrogênio devem ser obedecidos.<sup>7</sup>

#### **1.4.2 Considerações em relação à demanda química de oxigênio (DQO)**

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Um valor de DQO alto indica uma grande concentração de matéria orgânica e baixo teor de oxigênio. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial.

Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO (demanda bioquímica de oxigênio), sendo o teste realizado num prazo menor e em primeiro lugar, servindo os resultados de orientação para o teste da DBO. A DBO é o parâmetro mais comumente utilizado para a medição do consumo de oxigênio na água. Representa a quantidade de oxigênio do meio que é consumido pelos peixes e outros organismos aeróbios correspondente a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente na água.<sup>10</sup>

#### **1.4.3 Considerações em relação aos sulfetos**

O sulfeto ( $S^{2-}$ ) que é um composto tóxico e corrosivo e geralmente é percebido pela presença de fortes odores, freqüentemente está presente nos efluentes industriais.

Como um dos processos para a remoção de sulfetos, têm-se os processos biológicos, que utilizam microorganismos. O produto final gerado é o enxofre elementar, que possui um maior valor agregado que o ácido sulfúrico, evita a adição de produtos químicos e ainda há simplicidade operacional e ausência de odor, pois as bactérias são mantidas em meios anaeróbios.<sup>9</sup>

#### **1.4.4 Considerações em relação ao oxigênio dissolvido (OD)**

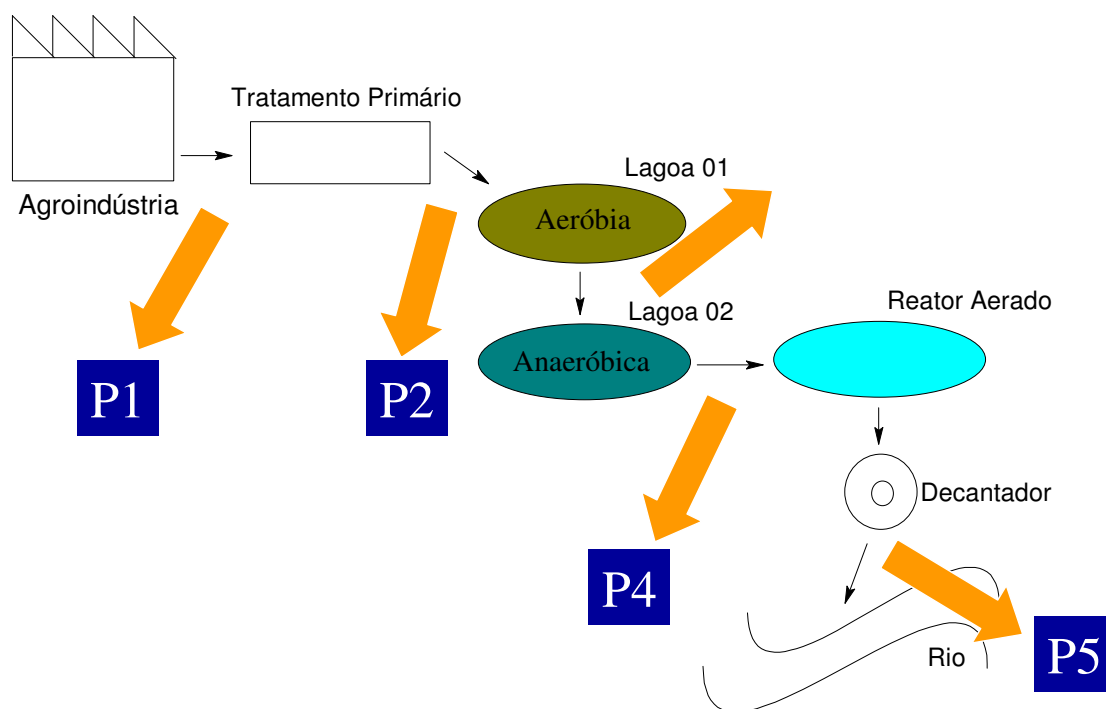
O oxigênio dissolvido (OD) é a quantidade de gás oxigênio contido na água ou no esgoto, geralmente expressa em parte por milhão numa temperatura e numa pressão atmosférica específica. É um dos parâmetros mais importantes para exame da qualidade da água, pois revela a possibilidade de manutenção de vida dos organismos aeróbios. A água com concentração de oxigênio dissolvido muito baixo, que é geralmente causada por efluentes ou esgotos imprópriamente tratados, não sustentam organismos aeróbios.

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo uma análise do tratamento de efluentes de uma grande indústria frigorífica de aves de Santa Catarina, tomando como parâmetros a demanda química de oxigênio (DQO), a concentração de amônia e de sulfetos, o pH, a temperatura, a concentração de ferro solúvel, a concentração de oxigênio dissolvido (OD) e de sólidos totais (ST), tomando como base a resolução do CONAMA nº20 – 18/06/1986.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

Foram analisadas águas residuárias de cinco pontos diferentes do sistema de tratamento de efluentes da indústria frigorífica. As coletas foram realizadas em pontos estratégicos conforme a Figura 06.



**Figura 06:** Pontos estratégicos de coleta das amostras.

As amostras foram armazenadas em frascos plásticos do tipo PET devidamente limpos (48 horas em detergente neutro, 48 horas em ácido nítrico a 10% e 48 horas em água desionizada) e transportadas em caixa de material isolante térmico. As diferentes amostras foram nomeadas como P1, P2, P3, P4 e P5.

### **3.1 Oxigênio dissolvido (OD)**

As medidas de OD foram obtidas utilizando-se oxímetro da Digital Instruments / MO - 880, equipado com um eletrodo de vidro combinado.

### **3.2 Sólidos Totais (ST)**

Um Erlenmeyer limpo para cada amostra analisada, foram secos em estufa a 100°C por cerca de uma hora e depois de frios, aferiu-se sua massa. Transferiu-se 100mL de cada amostra para os respectivos Erlenmeyer e evaporou-se até a secura, sobre chapa de aquecimento. Após resfriarem à temperatura ambiente, os frascos foram aferidos novamente.

### **3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A um balão de fundo chato transferiu-se 50mL de cada amostra (alíquotas das amostras P1, P2, P3 e P4 foram diluídas para volumes de 50mL) e adicionou-se 25mL de uma solução de dicromato de potássio 0,05mol.L<sup>-1</sup>. Então adicionou-se 75mL de ácido sulfúrico concentrado, sob agitação. Adicionou-se 1g de catalisador de sulfato de prata. Submeteu-se o conjunto a fervura sob refluxo por cerca de duas horas. Quando fria, a mistura foi diluída para 300mL e a ela adicionou-se gotas do indicador ferroin. Titulou-se o excesso de dicromato de potássio com uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. Fez-se o mesmo procedimento com uma solução branco.

### **3.4 Ferro (II)**

Para a curva padrão foram feitas soluções de sulfato ferroso amoniacal nas concentrações de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 mg.mL<sup>-1</sup>. Mediu-se as absorvâncias no

comprimento de onda 510 nm no espectrofotômetro UV-visível Wavelength.

Pipetou-se 100mL da amostra que foi transferida para um Erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 2mL de ácido clorídrico e 1mL de uma solução de hidroxilamina ( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ). Sob chapa de aquecimento, reduziu-se o volume da mistura para cerca de 10mL. Transferiu-se a amostra pra um balão volumétrico de 100mL e adicionou-se 10mL de solução tampão de acetato de amônio e 2mL de fenantrolina, completando o volume do balão com água destilada. Para desenvolvimento da cor, a mistura permaneceu em repouso por 15min e, então leu-se a absorvância.

### **3.5 Medidas de pH**

As medidas de pH foram feitas utilizando-se um pHmetro Beckman, equipado com eletrodo de vidro combinado.

### **3.6 Temperatura (°C)**

Foram feitas medidas da temperatura do ar e das amostras utilizando termômetro de mercúrio, no momento da coleta.

### **3.7 Amônia (NH<sub>3</sub>)**

Para o método de curva de calibração, utilizou-se soluções contendo concentrações de amônia de  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  e  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Fizeram-se as leituras de potencial, em mV utilizando um eletrodo seletivo de amônia Orion / 95-12 e um potenciômetro Orion / 720A.

Para o método de adição de padrão, utilizou-se as mesmas soluções de amônia, que foram acrescidas, uma de cada vez a amostra e, a cada adição, foram medidos os potenciais, em mV.



### 3.8 Sulfeto ( $S^{2-}$ )

Para o método de curva de calibração, utilizou-se soluções contendo concentrações de sulfeto de  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  e  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Fez-se leituras de potencial, em mV, utilizando um eletrodo seletivo de sulfeto/sulfeto de prata Cole-Parmer Instrument / 27504-28 e um potenciômetro Orion/ 720A. Então mediu-se os potenciais das amostras.

Para o método de adição de padrão, utilizou-se as mesmas soluções de sulfeto de sódio, que foram acrescidas, uma de cada vez, a amostra e, a cada adição, foram medidos os potenciais, em mV.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efluente gerado pela indústria é submetido a um processo de tratamento que se constitui das seguintes etapas: o efluente bruto passa por um tratamento primário, depois por duas lagoas de estabilização, por um sistema de lodo ativado e finalmente é despejado num corpo d'água de Classe 2 (CONAMA).

No tratamento primário do efluente, é utilizado sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) como coagulante e um polímero aniônico (Flonex 9073 - Floerger®) como floculante, logo segue por um flutador onde ocorre a separação da quase totalidade do lodo (material orgânico suspenso). No tratamento secundário o efluente passa por duas lagoas de estabilização, uma anaeróbia e outra aeróbia e em seguida por um sistema de lodo ativado, com um reator aerado e um decantador.

Os cinco pontos de amostragem foram nomeados segundo a Tabela 05.

**Tabela 05:** Pontos de amostragem.

Ponto de Amostragem	Amostra
P1	efluente bruto
P2	saída do tratamento primário
P3	saída da primeira lagoa
P4	saída da segunda lagoa
P5	saída do decantador

Cada amostra foi submetida a algumas análises, como DQO, OD, pH, temperatura, concentração de sulfetos, de amônia, de ferro solúvel e sólidos totais. Os valores de pH, temperatura e OD para as cinco amostras são apresentados na Tabela 06.

**Tabela 06:** Valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) para as amostras.

Amostra	Temperatura / °C	pH	OD / $\text{mg.L}^{-1}$
P1	28,0	6,95	7,5
P2	30,0	5,96	7,0
P3	30,0	5,99	1,9
P4	26,5	6,47	1,8
P5	25,0	7,15	7,2

O valor de temperatura da amostra P5, que é de particular importância, pois é este o último ponto antes do corpo d'água onde o efluente é despejado (é o ponto final do

tratamento), está dentro do valor requerido pelas legislações ambientais, inferior a 40°C e não excedendo a variação máxima de 3°C no corpo d'água. O valor de pH, da mesma forma, condiz com o valor requerido que varia entre 5 e 9. Quanto ao valor de concentração de oxigênio dissolvido, a legislação exige valores acima de 5 mg.L<sup>-1</sup> e o valor encontrado foi de 7,2 mg.L<sup>-1</sup>.

Quanto aos valores de sólidos totais (ST) e da demanda química de oxigênio (DQO) apresentados na Tabela 07, refletem as etapas do tratamento secundário. Os valores apresentam-se em declínio, de acordo com a decantação dos sólidos suspensos e com a diminuição de matéria orgânica oxidável em cada nível do processo.

**Tabela 07:** Valores de sólidos totais (ST) e demanda química de oxigênio (DQO) para as amostras.

Amostra	ST / mg.L <sup>-1</sup>	DQO / mg.L <sup>-1</sup>
P1	2575	5100
P2	1727	2020
P3	726	460
P4	723	220
P5	529	142

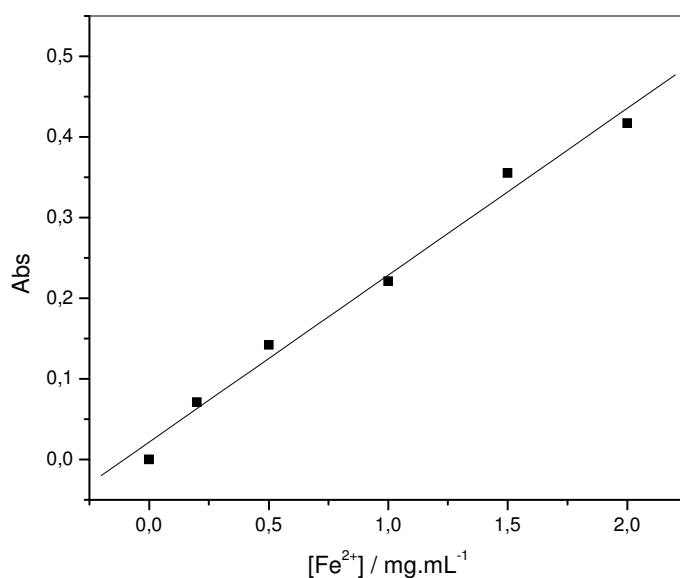
O valor de DQO para a amostra P5, a saída final do efluente, foi de 142 mg.L<sup>-1</sup> e apesar de que quando comparado ao valor do efluente bruto (P1 = 5100 mg.L<sup>-1</sup>) apresentar grande declínio, sua concentração é bastante elevada, principalmente se levado em conta o corpo d'água onde o efluente é despejado. Quando comparados os resultados da demanda química de oxigênio (DQO) e de sólidos totais (ST) obtidos neste trabalho com os resultados obtidos nos laboratórios da indústria frigorífica (Tabela 08), para o ponto final do tratamento do efluente, percebe-se que há concordância entre a média dos valores.

**Tabela 08:** Valores comparativos de demanda química de oxigênio e sólidos totais.

DQO / mg.L <sup>-1</sup>	142
	139*
ST / mg.L <sup>-1</sup>	529
	493*

\* Referentes aos laboratórios da indústria frigorífica.

Na Tabela 09 estão dispostas as concentrações de ferro solúvel nas amostras. Estes valores foram obtidos a partir do método do padrão externo, que pode ser utilizado para a determinação quantitativa de um analito. O método se baseia na construção de uma curva de calibração que relaciona os valores de absorvância com diferentes concentrações do analito a ser analisado. Assim, medindo-se a absorvância no comprimento de onda de 510 nm, de uma amostra, a sua concentração de ferro solúvel pode ser determinada. A Figura 07 mostra a curva de calibração para concentrações conhecidas de Fe (II).



**Figura 07:** Curva de calibração para Ferro (II).

**Tabela 09:** Valores de concentração encontrados para Ferro (II).

Amostra	Diluição da amostra v(mL)/ 100mL	Absorvância	Concentração de Ferro(II) calculada/ mg.mL <sup>-1</sup>	Concentração de Ferro(II) corrigida/ mg.mL <sup>-1</sup>
P1	5	0,085	0,31	6,1
P2	10	0,111	0,43	4,3
P3	100	0,283	1,26	1,3
P4	25	0,397	1,81	7,3
P5	100	0,221	0,96	1,0

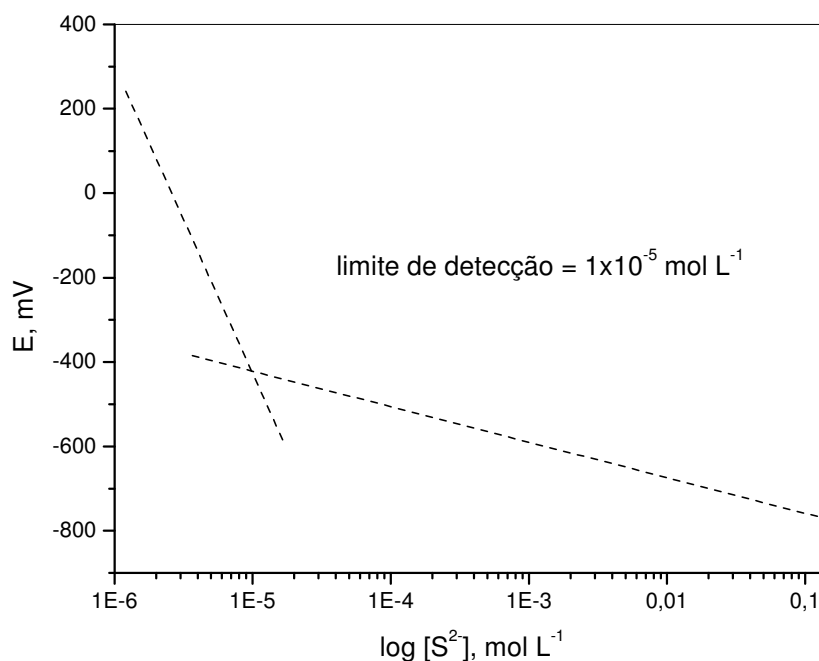
Segundo o CONAMA, as concentrações para ferro solúvel para efluentes que serão despejados em corpos d'água de classe 02, não devem ultrapassar as 15 mg.L<sup>-1</sup>. Para todos os pontos de amostragem, o valor de concentração de ferro solúvel é muito superior ao requerido pela legislação. Para o ponto final, P5, encontrou-se um valor de aproximadamente 1g.L<sup>-1</sup>, que representa quantidade cerca de 67 vezes maior que a permitida.

Em relação aos sulfetos, foram realizados dois métodos diferentes para encontrar suas concentrações nas amostras. Foram utilizados o método de adição de padrão (método do padrão interno) e também o método da curva de calibração (método do padrão externo). Os potenciais medidos para diferentes concentrações de sulfeto nas amostras e em água são mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Potenciais medidos para diferentes concentrações de [S<sup>2-</sup>].

[S <sup>2-</sup> ]/ mol.L <sup>-1</sup>	E / mV					
	P1	P2	P3	P4	P5	Água
	-463,5	-193,2	-472,4	-192,4	-135,6	
10 <sup>-6</sup>	-486,2	-219,2	-464,5	-289,5	-198,8	310,5
5 x 10 <sup>-6</sup>	-469,3	-223,6	-463,9	-372,7	-217,6	193,4
10 <sup>-5</sup>	-471,8	-228,2	-463,7	-421,9	-274,9	-319,0
5 x 10 <sup>-5</sup>	-481,9	-313,3	-471,1	-480,9	-451,0	-548,2
10 <sup>-4</sup>	-489,2	-452,3	-477,4	-482,4	-501,4	-576,6
5 x 10 <sup>-4</sup>	-513,5	-488,6	-511,9	-512,6	-556,5	-636,1
10 <sup>-3</sup>	-580,0	-588,9	-575,2	-569,2	-616,4	-678,8
5 x 10 <sup>-3</sup>	-660,5	-671,6	-646,5	-637,5	-685,1	-715,1
10 <sup>-2</sup>	-706,9	-710,7	-721,0	-703,0	-727,4	-732,1
5 x 10 <sup>-2</sup>	-760,9	-760,0	-766,3	-762,5	-763,8	-753,8
10 <sup>-1</sup>	-796,9	-784,2	-778,9	-772,7	-774,3	-766,9

Apesar de o método da curva de calibração não ser o mais confiável neste caso, pois é muito difícil construir matrizes para as amostras, e em virtude disso utilizou-se água como branco, os resultados obtidos através do método mostraram-se melhores que pelo método da adição de padrão. Com respeito a isto, as concentrações de sulfeto foram determinadas a partir do método do padrão externo, com base no gráfico da Figura 08.



**Figura 08:** Curva de calibração método do padrão externo para sulfeto.

Através da curva de calibração para o eletrodo de sulfeto, nota-se que a melhor faixa de trabalho é acima de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Através dos valores de potencial obtidos para as amostras, percebe-se que todas ficaram abaixo da faixa de linearidade da curva de calibração, ou seja, apresentaram concentrações menores que  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

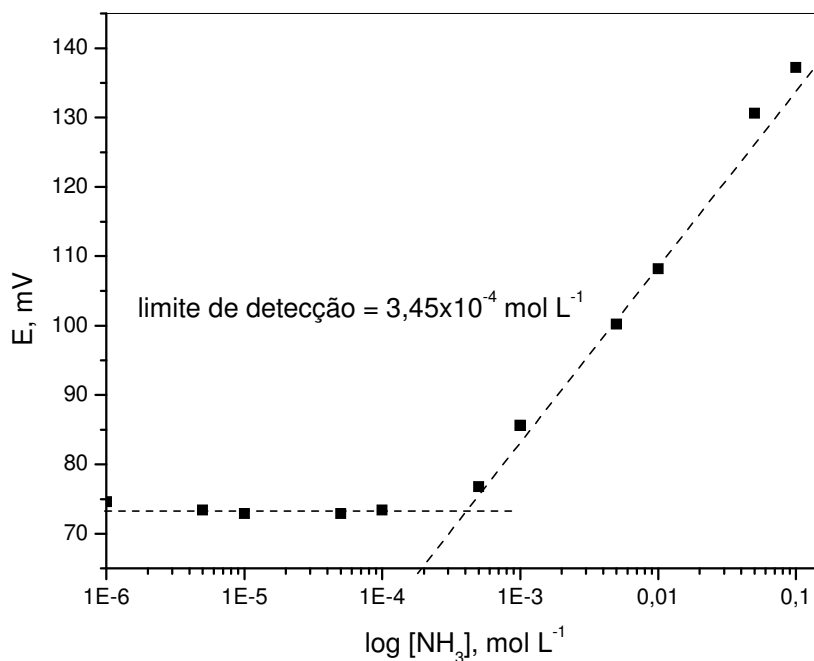
Para a amostra P5, a concentração de sulfetos (menor que  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ou menor que  $0,32 \text{ mg.L}^{-1}$ ), mostrou-se condizente com o exigido pelo CONAMA, menor que  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . As concentrações de sulfeto apresentaram-se extremamente baixas pelo fato de que, como as amostras continham quantidades altas de Fe (II), pode ter ocorrido a formação de um precipitado de  $\text{FeS}_{(s)}$ , diminuindo consideravelmente a concentração de sulfetos livres no meio.

Da mesma forma, foram realizados os dois métodos (método de adição de padrão e método da curva de calibração) para encontrar as concentrações de amônia nas amostras. Os potenciais medidos para diferentes concentrações de amônia nas amostras e em água são mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Potenciais medidos para diferentes concentrações de  $[\text{NH}_3]$ .

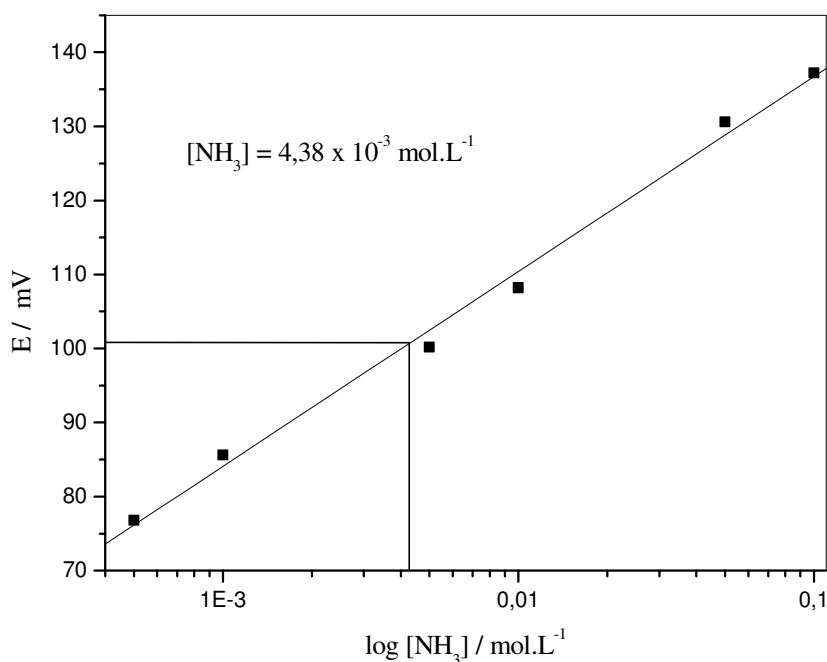
$[\text{NH}_3] / \text{mol.L}^{-1}$	E / mV					Água
	P1	P2	P3	P4	P5	
	100,1	65,3	64,1	15,8	13,3	
$10^{-6}$	89,0	65,5	61,6	12,1	11,6	74,6
$5 \times 10^{-6}$	82,4	65,6	60,9	6,7	10,1	73,4
$10^{-5}$	75,0	64,3	59,8	3,5	8,5	72,9
$5 \times 10^{-5}$	67,3	63,6	58,7	-0,9	7,9	72,9
$10^{-4}$	61,7	61,3	55,5	-4,9	5,7	73,4
$5 \times 10^{-4}$	54,7	60,0	53,4	-8,9	2,2	76,8
$10^{-3}$	51,3	57,3	51,5	-12,1	0,2	85,6
$5 \times 10^{-3}$	50,8	57,2	50,8	-11,7	-0,2	100,2
$10^{-2}$	50,5	56,4	51,1	-10,3	0,1	108,2
$5 \times 10^{-2}$	51,6	59,9	53,9	-1,4	6,5	130,6
$10^{-1}$	42,1	61,0	55,5	-8,9	12,3	137,2

As concentrações de amônia nas amostras foram determinadas pelo método da curva de calibração, pois os resultados obtidos através do método mostraram-se melhores que pelo método da adição de padrão, Figura 09.



**Figura 09:** Curva de calibração método do padrão externo para amônia.

Através da curva de calibração para o eletrodo de amônia, percebe-se que a melhor faixa de trabalho é em torno de  $3,45 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Os valores de potencial obtidos para as amostras P2, P3, P4 e P5, ficaram abaixo da linearidade da curva de calibração, ou seja, apresentaram concentrações menores que  $3,45 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Enquanto que para o P1, pelo método da curva de calibração, a concentração de amônia encontrada foi de  $4,38 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , Figura 10.



**Figura 10:** Concentração de amônia para a amostra P1.

O resultado obtido para a amostra P5, de concentração de  $\text{NH}_3$  (menor que  $3,45 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ou menor que  $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ), está dentro da normalidade, pois encontra-se na faixa do valor máximo de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  exigido pelas leis ambientais.

No caso da amônia, sua concentração é baixa devido ao processo nitrificante que há durante o tratamento com lodo ativado. Desta maneira, há mais nitrogênio na forma de  $\text{NO}_x$  do que na forma amoniacal.



## 5. CONCLUSÕES

O tratamento de efluentes da grande indústria frigorífica de aves, não está respondendo totalmente as exigências das legislações ambientais.

Dos oito parâmetros analisados (DQO, OD, ST, temperatura, pH, concentração de amônia, ferro solúvel e sulfetos), somente um deles, a concentração de ferro solúvel, mostrou grande diferença em relação ao valor exigido pelo CONAMA nº 20/86. A concentração de ferro solúvel no ponto final do tratamento, P5, mostrou-se cerca de 67 vezes maior do que a permitida e, desta forma, torna-se um poluente para o corpo d'água onde o efluente tratado é despejado.

Parte desta contaminação por ferro(II) talvez tenha explicação na água de abastecimento da indústria, que é captada e tratada pela mesma e que apresenta alto teor de ferro.

Com o que diz respeito à comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos pela própria indústria, os parâmetros DQO e ST estão condizentes, o que dá credibilidade às análises realizadas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SENA, R. F. de; **Avaliação da Biomassa Obtida pela Otimização da Flotação de Efluentes da Indústria de Carnes para Geração de Energia.** 2005. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
2. SILVEIRA, D.D. (1999). **Modelo para seleção de sistemas de tratamento de efluentes de indústrias de carnes.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
3. AGUILAR, M.I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J.F. (2002). **Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process.** Water Research 36, p. 2910-2919.
4. AGUILAR, M.I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J.F. (2003). **Microscope observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulfate as coagulant and different coagulant aids.** Water Research 37, p. 2233-2241.
5. RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. (2002). **Overview of flotation as a wastewater treatment technique.** Minerals Engineering, 15, p. 139-155.
6. RICHTER, C.A.; **Tratamento de lodos de estação de Tratamento de Água.** 1ª Ed. Editora Edgar Blucher, São Paulo. 2001.
7. CHERNICHARO, C.A.L. **Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Programa de pesquisa em saneamento básico. Belo Horizonte. 2001.
8. CONAMA número 20, 18/06/1986.
9. VON SPERLING, M.; **Princípios do Tratamento biológico de Águas Residuárias.** Vol. 4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 1997.

10. <http://www.uniagua.org.br>, acessado em 17/07/2006 as 10h42min.
11. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Ed., Bookman, Rio de Janeiro, 2002.